



TITLE:

5. チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )の高分解能X線解析(九州大学大学院理学研究科物理学専攻, 修士論文題目・アブストラクト(1986年度), その2)

AUTHOR(S):

中村, 弘史

---

CITATION:

中村, 弘史. 5. チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )の高分解能X線解析(九州大学大学院理学研究科物理学専攻, 修士論文題目・アブストラクト(1986年度), その2). 物性研究 1987, 48(5): 679-680

ISSUE DATE:

1987-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92644>

RIGHT:

$$C = \frac{I_T(411)}{I_A(210)}$$

と  $T_C$  の関係を調べてみた。ここに  $I$  は X 線反射強度、 $T$  及び  $A$  はちょうど正方相、 $A \cdot 15$  相の頭文字である。また、格子定数と  $T_C$  の関係も同時に調べてみた。格子定数と  $T_C$  の関係は  $T_C \sim 21$  K 付近までの試料については Weiss らの結果と比較的によく似た結果を示した。

注目している共存率  $C$  と  $T_C$  の関係から高い  $T_C$  の原因をつきとめるのに非常に示唆的であるという重要なデータを得たと著者は確信した。すなわち Tetragonal  $Nb_5Ge_3$  は、4.2 K 以下でも超伝導状態にならなかった試料、 $T_C = 20 \sim 21$  付近の試料、非常に  $T_C$  の高かった試料、それぞれに相当量含まれていることがわかり、この共存相との境界面での状態が高い  $T_C$  をもたらした直接的な原因に結びつくのではないかと考えた。そしてその表面状態を光学顕微鏡と SEM とを用いて表面観察を行った。しかし、その結果からは正方相と  $A \cdot 15$  相の分布状態にはっきりした違いは観察されなかった。また EPMA を用いた実験結果にも決定的な違いを示すものは残念ながら得られなかった。

一方、X 線回折と電気抵抗の温度依存性から考えて、高い  $T_C$  の試料について、 $Nb_3Ge$  と  $Nb_5Ge_3$  との境界面で結晶のポテンシャルのひずみが大きくなり、その面からうける影響で電子-格子相互作用が大きくなり、 $T_C$  が高くなる方向にむかったと推測した。その境界面でのひずみは非常に熱的に不安定であり、熱的循環によりひずみが解消され、より安定な状態に落ちついたと考えれば、より安定な状態では電子-格子相互作用が小さくなり、 $T_C$  が低くなるはずである。これは実験結果と一致する。

最後に最近の高温で超伝導を示す酸化物超伝導体の発見から刺激をうけ、液体ヘリウム温度 (4.2 K) から室温までの電気抵抗の温度依存性の測定の必要性を感じ、測定系を一部分改良した。 $Nb_3Ge$  について室温付近までの電気抵抗の温度依存性の一部を記載する。

## 5. チタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ ) の高分解能 X 線解析

中 村 弘 史

これまでも多くの研究が、強誘電体であるチタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ ) について行われてきた。チタン酸バリウムは、ペロブスカイト型の結晶構造を持ち、1 次の変位型構造相転移を起こす。高温相では常誘電相であるが、温度を下げると 393 K で強誘電相へ移り、その時結

晶系は立方晶系から正方晶系となる。この歪は立方単位格子が1つの軸方向に伸び他の2軸方向に縮むために起こり、 $\langle 100 \rangle$  方向に自発分極が生じる。さらに温度を下げると、278 Kで正方晶系から斜方晶系へと変わり、自発分極の向きは $\langle 110 \rangle$  方向になる。さらに183 Kでは斜方晶系から菱面体晶系へと変わり、自発分極の向きは $\langle 111 \rangle$  方向になる。これら一連の相転移については、Devonshireによる現象論的理論が与えられている。また、Slaterはチタン酸バリウムの原子的な構造まで考え、ペロブスカイト型構造の各イオンの相対的な変位により自発分極が生じ変位型の相転移が起こるとしている。その後CochranとAndersonは、格子力学に基づく理論によりチタン酸バリウムの誘電的性質を説明している。一方チタン酸バリウムの格子定数の温度変化はKayとVousden およびShebanovにより報告されている。また転移点近傍におけるX線ブラッグ反射の積分強度の変化については、Fritsbergにより報告されている。このように転移点近傍での挙動については多くの研究が行われている。

チタン酸バリウムと同じペロブスカイト型構造をもつ $\text{SrTiO}_3$ と $\text{KMnF}_3$ については、高角度X線2結晶回折法を用いた岡崎研究室のメンバーによる研究があり、格子定数の精密測定により2次の変位型構造相転移における前駆現象が発見され、自発歪の臨界指数等について、詳しい研究が行われている。今回チタン酸バリウムの正方相から立方相への393 Kにおける1次相転移について、高分解能X線回折測定を行った結果、転移点近傍におけるピークプロファイルの崩れや複雑な温度および時間変化が発見された。この転移点でのピークプロファイルの変化をもとに、チタン酸バリウムの構造相転移のメカニズムを解明する。

なおこの実験では、試料のいちばん広い面にX線を当てているが、その時スキャタリングベクトルは、この面に垂直になっている。この方向に結晶の $a$ 軸、 $c$ 軸が平行である領域をそれぞれ $a$ ドメイン、 $c$ ドメインと定義する。

また単位格子の大きさを $a$ 、 $c$ 軸方向にそれぞれ $a \sim c \sim 4 \text{ \AA}$ にとり、正方相および立方相反射を、指数 $hkl$ にそれぞれ添字TおよびCを付けることで指定する。